(9) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 Nº de publication :

2 795 954

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national :

99 08962

51 Int Cl7: **A 61 K 7/075**, A 61 K 7/48

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

- 22 Date de dépôt : 09.07.99.
- (30) Priorité :

(71) **Demandeur(s)** : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

(72) Inventeur(s): DUBIEF CLAUDE et RESTLE SERGE.

- Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.01.01 Bulletin 01/02.
- 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- 73 Titulaire(s):
- Mandataire(s): L'OREAL.
- COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN FRUCTANE CATIONIQUE ET AU MOINS UN POLYMERE COIFFANT.

(57) La présente invention a trait à une composition cosmétique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polymère coiffant choisi parmi les polymères anioniques, non ioniques et amphotères et au moins un fructane comportant au moins un groupement amine.

Les compositions selon l'invention sont utilisées notamment pour le lavage et le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN FRUCTANE CATIONIQUE ET AU MOINS UN POLYMERE COIFFANT

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère coiffant choisi parmi les polymères anioniques, non ioniques et amphotères et au moins un fructane comportant au moins un groupement amine.

5

10

25

30

272505444 1 .

Les compositions de maintien ou de mise en forme des cheveux contenant dans leur formulation des polymères coiffants (polymères fixants) présentent généralement l'inconvénient de rendre difficile le démêlage, le recoiffage ou le brossage des cheveux. Les cheveux traités avec ces polymères coiffants sont généralement rêches et ont un toucher non naturel.

On connaît dans l'état de la technique des compositions en particulier des compositions capillaires non rincées comprenant un polymère anionique et un polymère cationique. Ces compositions présentent généralement de bonnes propriétés coiffantes. Cependant, lorsque l'on utilise ces associations de polymères dans des compositions rincées telles que les shampooings, les propriétés coiffantes de ces compositions ne sont pas satisfaisantes. Ainsi, on a déjà associé dans le brevet FR2 383 660 des polymères anioniques avec une cellulose cationique. Les propriétés coiffantes et cosmétiques de ces compositions ne sont pas encore satisfaisantes.

On cherche à obtenir des compositions cosmétiques qui soient capables d'apporter aux cheveux des propriétés de coiffage, de volume, de mise en forme et de tenue tout en ayant de bonnes propriétés cosmétiques telles que la douceur, le toucher ou le démêlage.

Or, la demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en utilisant des compositions contenant un polymère coiffant particulier en association avec au moins un fructane cationique dans un milieu cosmétiquement acceptable, on obtient d'excellentes propriétés cosmétiques telles que la douceur, le volume, le démêlage et le toucher tout en ayant d'excellentes propriétés coiffantes et/ou fixantes.

La composition destinée au traitement des matières kératiniques selon l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un fructane comportant au moins un groupement amine et au moins un polymère coiffant choisi parmi les polymères anioniques, non ioniques et amphotères.

5

15

20

25

30

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition décrite ci-dessus pour le coiffage ou la mise en forme des fibres kératiniques et plus particulièrement les cheveux.

10 Par polymère coiffant, on entend tout polymère ayant pour fonction d'apporter de la cohésion à un ensemble de cheveux par le dépôt d'un matériau limitant leur déplacement relatif ainsi que la stabilité dans le temps de l'ensemble de cheveux formé.

Selon la présente invention, par fibres kératiniques, on comprend les cheveux, les cils, les sourcils et plus particulièrement les cheveux.

Les fructanes sont des oligosaccharides ou des polysaccharides comprenant un enchaînement d'unités anhydrofructose. Les fructanes peuvent être linéaires ou ramifiés. Les fructanes peuvent être des produits obtenus directement à partir d'une source végétale ou microbienne ou bien des produits dont la longueur de chaîne a été modifiée (augmentée ou réduite) par fractionnement, synthèse ou hydrolyse en particulier enzymatique. Les fructanes ont généralement un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 3 à environ 60.

Les fructanes préférés contiennent essentiellement des liaisons β-2,1, tels que l'inuline. L'inuline peut être obtenue par exemple à partir de chicorée, de dahlia ou d'artichaut de Jérusalem.

Par fructanes cationiques, on désigne les fructanes comprenant au moins un groupement amine.

Selon l'invention, on désigne par groupement amine tout groupement comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

Les groupements amines peuvent être de formules (I), (II) ou (III)

-A-N+R1R2R3

(l) ou

 $-C(=NR_4)-NR_1R_2$

(111)

-A-NR₁R₂

10

15

25

30

(11)

dans lesquelles

A représente un groupement alkylène en C₂-C₆ linéaire ou ramifié, qui comprend éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupes carbonyle, imino, alkylimino, uréthane, hydroxyle, amino, carboxyle ou carbamoyle;

R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ou R₁ et R₂ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que

pipéridinyle, pyrrolidinyle, pipérazinyle, N'-alkylpipérazinyle, N'-(hydroxyalkyl)pipérazinyle,

N'-(aminoalkyl)pipérazinyle hexaméthylèneamino ou morpholinyle :

 R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_2 - C_{22} , alkényle en C_2 - C_{22} , alkényle en C_3 - C_{22} , aralkyle en C_7 - C_{22} ;

R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle;

De préférence, le groupe A est relié aux unités saccharides du fructane par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène desdites unités.

A peut représenter éthylène, 1,2-propylène, 1,3-propylène, 2-hydroxy-1,3-propylène, tétraméthylène, hexaméthylène, 2,2-diméthyl-1,3-propylène, 2-buténylène, 2-butynylène, 2,4-hexadiènylène, cyclohexylène, N-méthyliminodiéthylène, diiminotriéthylène, oxydiéthylène, oxydipropylène, éthylèneiminocarbonylméthylène, carbonyléthylène et carboxyéthylène.

De préférence, A représente éthylène, propylène ou 2-hydroxypropylène.

De préférence, R1 et R2, identiques ou différents, désignent méthyle ou éthyle.

Les fructanes selon l'invention ont généralement un degré de substitution (nombre moyen de groupement amine par unité de monosaccharide) compris entre 0,1 et 2,5 et en particulier de 0,2 à 2.

La synthèse de ces composés fructanes aminés est notamment décrite dans les demandes WO98/14482 et WO96/34017.

Des fructanes aminés particulièrement préférés sont obtenus par réaction de fructane et glycidylamine ou de 3-halo-2-hydroxypropylamine ou de leur sel d'ammonium correspondant.

Le fructane cationique (comportant au moins un groupement amine) est utilisée de préférence dans une concentration allant de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

Les polymères coiffants utilisables conformément à l'invention sont de préférence filmogènes et sont décrits ci-après.

Ces polymères peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de dispersions aqueuses ou non aqueuses de particules de polymère.

Les polymères anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000.

1) Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :

$$R_7$$
 $C = C$
 $(A_1)_n$ -COOH
 R_8
 R_9
 (II)

25

30

5

10

15

20

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou

benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle;

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement 3 ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères filmogènes anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

- A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID et ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.
- 15 B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les 20 copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C1-C4 et les terpolymères de vinylpyrrolidone, 25 d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertiobutyle tel que le produit vendu sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.
- C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux

comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

5

10

15

20

25

- D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C₄-C₈ choisis parmi :
- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisis parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. ; De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.
 - les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, α -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne,

les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphtalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

15

20

25

30

5

10

Selon l'invention, les polymères filmogènes anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX ou MAE par la société BASF, le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique greffé par du polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

Les polymères filmogènes anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone / acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

5

10

25

30

Les polymères filmogènes amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alpha-chloracrylique, et

d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

5

10

15

20

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertiooctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

- On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.
- (3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant
 30 de polyaminoamides de formule générale :

$$-$$
 CO $-$ R₁₀ $-$ CO $-$ Z $-$ (III)

dans laquelle R₁₀ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical

$$--NH - (CH2)x - NH - p$$
 (IV)

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

10 ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (IV) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

15

5

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

20

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

25

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :

$$R_{11} = \begin{bmatrix} R_{12} & R_{14} & O \\ C & V & N \\ R_{13} & R_{15} \end{bmatrix}$$
 (V)

dans laquelle R₁₁ désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représente un nombre entier de 1 à 3, R₁₂ et R₁₃ représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R₁₄ et R₁₅ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R₁₄ et R₁₅ ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwittérioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :

le motif D étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif E dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F, R₁₆ représente un radical de formule

$$R_{17} = \begin{matrix} R_{18} & R_{19} \\ C & --- & C \\ C & --- & C \end{matrix}$$

DNSDWID -ED 270505441 1 -

20

5

10

dans laquelle si q=0, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcolylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R₁₇, R₁₈ et R₁₉ étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si q=1, R₁₇, R₁₈ et R₁₉ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.
- (7) Les polymères répondant à la formule générale (VI) par exemple décrits dans le brevet français 1 400 366 :

15

20

5

10

dans laquelle R₂₀ représente un atome d'hydrogène, un radical CH₃O, CH₃CH₂O, phényle, R₂₁ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R₂₂ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R₂₃ désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : -R₂₄-N(R₂₂)₂, R₂₄ représentant un groupement -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-, ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

5 où D désigne un radical

10

15

20

25

et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée où substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthanne.

b) Les polymères de formule :

où D désigne un radical

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C1-C5)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-

BNSDOCID: <FR

2795954A1 | >

diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères filmogènes amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (2) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER, AMHOMER LV 71 ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle par exemple vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

Les polymères filmogènes non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis par exemple parmi :

15 - les homopolymères de vinylpyrrolidone ;

- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;
- les polyalkyloxazolines telles que les polyéthyloxazolines proposées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX 50 000, PEOX 200 000 et PEOX 500 000 ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de
 APPRETAN EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS A 012 par la société RHONE POULENC;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS AD 310 de RHONE POULENC ;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN TV par la société HOECHST ;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN MB EXTRA par la société HOECHST;
 - les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque ;
- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN A 848 S par la société BASF;

- les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles tels que les produits proposés par la société ROHM&HAAS sous les dénominations PRIMAL AC-261 K et EUDRAGIT NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL 601, LUHYDRAN LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN N 9213 ou N9212;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL LX 531 B par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS;
- les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRYSOL
 RM 1020 ou ACRYSOL RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits URAFLEX
 XP 401 UZ, URAFLEX XP 402 UZ par la société DSM RESINS;
 - les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne tels que le produit 8538-33 par la société NATIONAL STARCH ;
- les polyamides tels que le produit ESTAPOR LO 11 proposé par la société RHONE POULENC.
 - les gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.

Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDOGUM GH 175 par la société UNIPECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.

Les gommes de guar non-ioniques modifiées utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C ₆. On peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

25

20

Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

30

De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la

société MEYHALL, ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

Les radicaux alkyle des polymères non ioniques ont de 1 à 6 atomes de carbone sauf mention contraire.

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères filmogènes de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :

$$CH_{2} = C - C - O - (CH_{2})_{3} - Si - O - (CH_{3})_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

30

5

10

15

20

On peut aussi utiliser, comme polymères filmogènes, des polyuréthannes fonctionnalisés ou non, siliconé ou non.

Les polyurétannes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

Selon l'invention, le ou les polymères coiffants peuvent représenter de 0,1 % à 15 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 % à 7 % en poids, du poids total de la composition finale.

Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les tensioactifs, les séquestrants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les agents nacrants, les agents hydratants, les agents antipelliculaires ou antiséborrhéiques, les agents de mise en suspension, les céramides, les pseudocéramides, les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C₁₆-C₄₀, les hydroxyacides, les électrolytes, les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères autres que ceux de l'invention, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques, les silicones et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition. La

5

15

20

25

quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

Les compositions selon l'invention sont utilisées généralement comme produits notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des matières kératiniques telles que les cheveux.

15

5

Les compositions de l'invention peuvent plus particulièrement se présenter sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage. De préférence, les compositions sont des compositions lavantes.

25

30

20

Les compositions selon l'invention, lorsqu'elles se présentent en particulier sous forme de compositions lavantes telles que des shampooing comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwittérioniques et cationiques.

La quantité minimale de base lavante est celle juste suffisante pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 30 % en poids, de préférence de 10 % à 25 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 20 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s):

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, alkyl amido éther sulfates, alkyl aryl polyéther sulfates, monoglycérides sulfates; les alkyl sulfonates, alkylphosphates, alkyl amido sulfonates, alkyl aryl sulfonates, α-oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates; les alkyl sulfo succinates, les alkyl éther sulfosuccinates, les alkyl amide sulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates; les acylsarcosinates acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersufates et leurs mélanges.

10

15

20

25

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s):

5

10

15

20

25

30

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras de polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C10-C14) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwittérionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwittérioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate); on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) betaïnes ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2528378 et US-2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :

5

$$R_2$$
 -CONHCH₂CH₂ -N(R₃)(R₄)(CH₂COO-) (2)

dans laquelle : R_2 désigne un radical alkyle d'un acide R_2 -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R_3 désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R_4 un groupement carboxyméthyle ;

et

10

25

30

$$R_2$$
-CONHCH₂CH₂-N(B)(C) (3)

dans laquelle:

B représente - CH_2CH_2OX' , C représente - $(CH_2)_z$ -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH2CH2-COOH ou un atome d'hydrogène

15 Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂- CHOH - SO₃H

 R_2 désigne un radical alkyle d'un acide R_9 -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C_7 , C_9 , C_{11} ou C_{13} , un radical alkyle en C_{17} et sa forme iso, un radical C_{17} insaturé.

20 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C₂M concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques:

Parmi les tensioactifs cationiques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières

kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'aprèsshampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

10

15

20

Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaissie ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur ceux-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. Dans ce qui suit, MA signifie Matière Active.

5

EXEMPLE 1

On a préparé deux lotions de coiffage de composition suivante :

10

15

	A Invention	В
- Inuline quaternisée par du chloro-3 hydroxy-2propyl		
triméthylammonium (DS ~ 1,5 / PM ~ 3900)	1 g	
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par de l'épichlorhydrine et		
quaternisée par de la triéthanolamine (JR 400 de UNION		1 g
CARBIDE)		
- Polyuréthane-1 (nom INCI) en solution hydroalcoolique à		
30% de matière active	0,5 gMA	0,5 gMA
(LUVISET PUR de BASF)		
- Na Cl	1,5 g	1,5 g
- pH	7,3	7,3
- Eau déminéralisée qs	100 g	100 g

Pour cela, des mèches de 2,7 g de cheveux naturels d'une longueur L₀ de 27 cm sont préalablement humidifiées puis mises en contact avec 1 g de la composition A selon l'invention pendant 5 minutes puis rincées à l'eau. Les mèches encore humides sont ensuite enroulées sur des bigoudis de 2 cm de diamètre et de 7 cm de long. Les mèches sont ensuite séchées 20 minutes au casque-chauffant. Après séchage, les mèches sont dégagées des bigoudis avec soin et suspendues par leur attache à un support fixe de telle sorte que les cheveux pendent librement sous leur propre poids.

20 On procède selon le même mode opératoire que ci-dessus avec la composition comparative B.

Chaque mèche est peignée 5 fois.

On mesure alors la longueur (L) des mèches bouclées suspendues par leur seul poids devant un panneau gradué.

On les laisse ensuite se relaxer, toujours à l'état suspendu, pendant 24 heures à température ambiante à 40/50% d'humidité.

10 La longueur des mèches suspendues s'accroît alors d'une certaine longueur (ΔL).
Plus cet allongement ΔL est faible, meilleure est la tenue du coiffage dans le temps.

Ainsi, avec la composition B, l'allongement était de 19,6 cm (moyenne de 6 mèches), alors qu'il n'était que de 17,8 cm (moyenne de 6 mèches) pour la composition A, soit une amélioration dans la réduction de l'allongement de plus de 9,2%, ce qui traduit bien la meilleure tenue de coiffage obtenue grâce à la composition selon l'invention.

EXEMPLE 2

15

20 On a préparé la composition de shampooing coiffant suivante :

- Chlorure de 3 hydroxy-2propyl triméthylammonio inuline	
(degré de substitution 0,5 / PM ~ 2500)	1 g
- Terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-	3 gMA
tertiobutylacrylamide	
(Résine ULTRA HOLD STRONG de BASF)	
- Lauryléther(4,5 OE) carboxylate de sodium	5 gMA
(AKYPOSOFT 45 NV de KAO)	
-Alkyl(C ₉ -C ₁₁)polyglucoside(1,4)	3 gMA
(KAG 40 de KAO)	
- Chlorure de sodium	1,5 g
- Eau déminéralisée qs	100 g

REVENDICATIONS

- 1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un fructane cationique et au moins un polymère coiffant choisi parmi les polymères anioniques, non ioniques et amphotères.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement amine peuvent est de formules (I), (II) ou (III) suivante :

10 $-A-N^{+}R_{1}R_{2}R_{3}$

5

15

20

(I) ou

 $-C(=NR_4)-NR_1R_2$

(111)

-A-NR₁R₂

(II)

dans lesquelles

A représente un groupement alkylène en C₂-C₆ linéaire ou ramifié, qui comprend éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupes carbonyle, imino, alkylimino, uréthane, hydroxyles, amino, carboxyle ou carbamoyle;

R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ou R₁ et R₂ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle, pyrrolidinyle, pipérazinyle, N'-alkylpipérazinyle, N'-(hydroxyalkyl)pipérazinyle, N'-(aminoalkyl)pipérazinyle hexaméthylèneamino ou morpholinyle:

 R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_2 - C_{22} , alkényle en C_2 - C_{22} , alkynyle en C_2 - C_{22} , cycloalkyle en C_3 - C_{22} , aralkyle en C_7 - C_{22} ;

- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle.
 - 3- Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le groupe A est relié aux unités saccharides du fructane par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène desdites unités.
 - 4- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisée par le fait que A représente éthylène, propylène ou 2-hydroxypropylène.

- 5- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que R1 et R2, identiques ou différents, désignent méthyle ou éthyle.
- 6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait le degré de substitution (nombre moyen de groupement amine par unité de monosaccharide) est compris entre 0,1 et 2,5 et en particulier de 0,2 à 2.
 - 7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le fructane est l'inuline.
 - 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère coiffant est un polymère anionique choisi parmi :
 - les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule :

$$R_7$$
 $C = C$
 R_9
 $C = C$
 R_9
(II)

15

20

25

5

10

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle;

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.
- 9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :
- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate
 d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide;

- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié;
 - les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
 - le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle;
- 10 le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique ;
 - le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.
 - 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polymère coiffant est un polymère amphotère choisi parmi les polymères comportant des motifs dérivant:
 - a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
 - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère coiffant est un polymère non ionique choisi parmi :
 - les polyalkyloxazolines;
 - les homopolymères d'acétate de vinyle;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique;
- 30 les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque;
 - les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque;
 - les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle;

5

- les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle ;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; et
- 5 les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne.

- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère coiffant est un polyuréthanne fonctionnalisé ou non, siliconé ou non.
- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le fructane cationique est présent dans une concentration allant de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.
- 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que le polymère coiffant est utilisé en une quantité allant de 0,1 % à 15 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 % à 7 % en poids, du poids total de la composition.
- 20 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi parmi les séquestrants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les agents nacrants, les agents hydratants, les agents antipelliculaires ou anti-séborrhéiques, les agents de mise en suspension, les céramides, les pseudocéramides, les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C₁₆-C₄₀, les hydroxyacides, les électrolytes, les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.
 - 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable.

- 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux.
- 5 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.
- 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage, des produits capillaires de coloration, de décoloration, de permanente et de défrisage.
- 20. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.
- 20 21. Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour le coiffage ou la mise en forme des fibres kératiniques telles que les cheveux.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2795954

INSTITUT NATIONAL

PROPRIETE INDUSTRIELLE

2

RAPPORT DE RECHERCHE **PRELIMINAIRE**

établi sur la base des demières revendications déposées avant le commencement de la recherche N° d'enregistrement national

FA 575905

FR 9908962

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Revendications concernées de la demande examinée Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Catégorie A,D WO 98 14482 A (COOEPERATIE COSUN U A 1-21 ;KUZEE HENDRIKA CORNELIA (NL); JONKER RONALD) 9 avril 1998 (1998-04-09) * page 6, ligne 12-19 * * exemples 2,4 ** revendications 1-7,13 * WO 96 34017 A (SUIKER UNIE ; BRUSSEL VERRAEST DORINE LISA V (NL); PETERS A,D 1-21 JOHANNES) 31 octobre 1996 (1996-10-31) * page 1, ligne 11 - page 2, ligne 23 * * exemples 8,9 * * revendications 1-3,5,11 * EP 0 392 320 A (KAO CORP) 1-21 17 octobre 1990 (1990-10-17) * page 2, ligne 24-53 * * page 5, ligne 40 - page 8, ligne 9 * * page 10, ligne 44-54 * * tableaux 1,2 * * exemple 4 * DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7) * revendication 1 * **A61K** Date d'achèvement de la recherche Examinateur FORM 1509 03.82 (PO4C18) 11 avril 2000 Bazzanini, R CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES T: théorie ou principe à la base de l'invention Intervie or principe a la base de l'invertion
 E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
 de dépôt ou qu'à une date postérieure.

D: cité dans la demande
L: cité pour d'autres raisons X : particulièrement pertinent à lui seul
 Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
 A : pertinent à l'encontre d'au mothe une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire

& : membre de la même famille, document correspondant